K 3 (19) 日本国格許庁 (JP)

阻性群心報(A)

(11)特許出職公開番号

308948 3948A) 19202, 10, 23)	テーマコート*(参考)	4F100 4J026	4 J O 2 7 最終頁に使く	
(LI) WHITTER CONTROL TO 19948 (P2002 — 308948A) 平成14年10月23日 (2002, 10.23)	*	103 ZAB	CE2 L (全 12 頁)	00000033 旭化成体式会社 大阪府大阪市北区党島族1丁目2番6号 樹末 太裕 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内 片筍 照雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
公 報(A) (43)公開日 (43)公開日	F1	B32B 27/00	C08F290/06 C08J5/18 CEZ 未辦求 辦次項の数9 OL (全12頁)	(71) 出國人 000000033 旭化成体式会社 大阪府大阪市北 (72) 発明者 領末 友格 神奈川県川崎市 超化成株式会 (72) 発明者 片卷 照維 神奈川県川崎市 超化成株式会
(4) 無公計 年 3 (7)	中間の数	103 ZAB	CEZ 整弦器状	<b>将配2001-112408(P2001-112408)</b> 平成13年4月11日(2001.4.11)
(19) 日本国特部扩(J. P.)	(51) IntCl.	B32B 27/00	C 0 8 F 290/06 C 0 8 J 5/18	(22) 山岡日 平成15

硬化性樹脂組成物 (34) [発展の名称]

(修正有)

【課題】 難燃性、耐水性、耐熱性が付与された硬化性 **樹脂組成物(フィルム)、それと基材からなる硬化性複** 合材料、その硬化体、その硬化体と金属箔からなる積層 **体及び樹脂付き金属箱を提供する。** 

【解決手段】 (A)ポリフェニレンエーテル系樹脂

RP (0) Ar, ....(1) (B) 綵皙剤、及び(C) 下記式(1)

(ここでRはビニル基、アリル基、メタリル基、または

1-ブテニル基、またArはC<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>のアリール基も しくは**炭化水業基置換ア**リール基である。)で示され る、反応型置換基を有するジアリールホスフィンを

98質量部、(B)90~2質量部、(C)1~80質 [(A)+(B)]100質量部に対し、(A)10~

ィルム)を製造し、それを用いて、硬化性複合材料、そ の硬化体、その硬化体と金属箔からなる積層体及び樹脂 量部の割合で必須成分として含む硬化性樹脂組成物(フ 付き金属箔を作製する。

(2) 002-308948 (P2002-'ch'48

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂、 (B) 獻橘鮏、(C) 下記式(1)

(ここでRはビニル基、アリル基、メタリル基、または **レ基もしくは炭化水素基置換アリール基であり、2つの** 5、反応型置換基を有するジアリールホスフィンオキシ 対し(A)が10~98質量部、(B)が90~2質量部、(C)が1~80質量部である硬化性樹脂組成物。 1 - ブテニル基である。またArはC。~C30のアリー アリール基は同一でも互いに異なっていてもよく、共有 ド誘導体を含有し、 [(A)+(B)] 100質量部に **結合を介して互いに枯ばれていてもよい。) で示され** RP (0) Ar, ....(1)

及び/または11)ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽 和カルボン酸及び/または酸無水物との反応生成物、か 【請求項2】 (B)が多官能性不飽和結合化合物であ ることを特徴とする請求項1記載の硬化性樹脂組成物。 【請求項3】 (A)ポリフェニレンエーテル系樹脂 が、1)下飽和基を合むポリフェニアンエーテル樹脂、

【請求項4】 フィルム形状を有する、請求項1~3の **ら選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1又** は請求項2記載の硬化性樹脂組成物。

倒脂組成物と基材からなる硬化性複合材料であって、基 【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の硬化性 【請求項6】 請求項1~4のいずれかに記載の硬化性 歯脂組成物を硬化して得られた硬化樹脂組成物。

いずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

付を5~90質量%の割合で含有することを特徴とする 【請求項7】 請求項6記載の硬化性複合材料を硬化し 硬化性複合材料.

最素質に被く

**弁理士 唱并裁技 (外3名)** 

(74) 代理人 100108653

【請求項8】 請求項7記載の硬化複合材料と金属箔と て得られた硬化複合材料。 からなる積層体。

【請求項9】 請求項1~3のいずれかに記載の硬化性 樹脂組成物の膜が金属箔の片面に形成されたことを特徴 とする樹脂付き金属箔。 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲンフリーの鑑 [0001]

該硬化性樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料、そ の硬化体、その硬化体と金属箔からなる積層体及び樹脂 付き金属箔に関する。本発明の硬化性樹脂組成物は、硬 化後において優れた耐薬品性、誘電特性、耐熱性、難燃 性を示し、電気産業、宇宙・航空機産業等の分野におい て誘電材料、絶縁材料、耐熱材料、構造材料等に用いる ことができる。特に片面、両面、多層プリント基板、フ レキシブルブリント基板、ビルドアップ基板等として用 燃性を有する硬化性樹脂組成物、そのフィルムおよびこ れを硬化して得られる硬化体に関する。更に本発明は、 いることができる。

527 機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指 向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより 優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつあ る銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能 をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領 域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問 【従来の技術】近年、通信用、民生用、産業用等の電子 **ール御脂やエポキン樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とす** る。例えば、プリント配線基板としては、従来、フェノ 題を解決する新しい材料としてポリフェー が最近注目を浴び、銅張り積層板への応用 [0003] 例えば、特開昭61-287739号公報 レートおよび/またはトリアリルシアメレートを含む樹 昭64-69629号公報、特開平1-113425号 ルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレ には、ポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌ 脂組成物を硬化させて得られる積層板が、特公平7-3 7567号公報には不飽和カルボン酸または酸無水物と の反応により変性されたポリフェニレンエーテルとトリ ヌレートを含む硬化性樹脂組成物およびそれを用いて得 られる積層板が、特開昭64-69628号公報、特開 公報、特開平1-113426号公報には三重結合ある いは二重結合を含むポリフェニレンエーテルとトリアリ アリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシア トを含む硬化性樹脂組成物が開示されている。

521 加风的 シ化合物、エポキシ用硬化触媒からなる硬化性樹脂組成 たポリフェコレンエーテルとポリエポキン化合物、エポ キシ用硬化触媒からなる硬化性樹脂組成物が開示されて 【0004】また、ポリフェニレンエーテルとエポキシ を組み合わせた材料として、例えば特公昭64-322 物が、特開平2-166115号公報には溶験加工され エポキン樹脂およびフェノール類やアミン類等の各種硬 により変性されたポリフェニレンエーテルと示りエポキ 3号公報にはポリフェニレンエーテルとビスフェノール A型エポキン樹脂やノボラック型エポキン樹脂等の各種 化剤を含む硬化性樹脂組成物が、特開平2] 6号公報には不飽和カルボン酸または酸無

【0005】以上の組成物は、網張り積層板を始めとし て各種電子材料に用いられるが、その際樹脂の難燃性は これまで樹脂の難燃化の方法として、芳香族臭素化物や た。 しかしながら有機ハロゲン化合物は燃焼時に毒性の 強いダイオキシンを発生する可能性があり、昨今その使 用が制限されて来ている。そこでそのような状況に対応 ェニレンエーテル系硬化性樹脂に難燃性を付与しようと 製品安全面から欠くことのできない特性である。そして **真索化エポキン等の有機ハロゲン化合物が用いられてき すべく、ハロゲンフリーの化合物を用いて、いのポリフ** 

**樹脂の特徴である耐熱性は維持されるが、十分な難燃性** 量減少が組こり実用に供し得ない。すなわち、これまで リン酸アンモニウムを用いると耐熱性を維持したまま十 分な難燃性も付与できるが、硬化体を水に浸漬すると質 する試みがなされて来ている。すなわち、例えばハロゲ ル、ポリリン数アンモニウム等がいれまで試みられて来 しかしながら、例えば金嘎木酸化物を用いるとこの を付与するのが困難、リン酸エステルを用いると十分な 盤燃性は付与されるが耐熱性を維持するのが困難、ポリ はくロゲソンリーでポリンェにアンエードラ樹脂の特徴 である耐熱性及び耐水性を維持しながら十分な難燃性を ソフリーの化合物として金属木酸化物やリン酸エステ 竹与するのは困難であった。

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を 解決すべくなされたものであり、組成物中にハロゲンを **さまない、すなわち、ハロゲンフリーで耐燃性及び耐水** 性を維持しながら十分な難燃性が付与された硬化性樹脂 相成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】本発明は、第1に(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(B) 架橋剤、(C) [0000]

**トラ姫脂等が挙げられる。** 

RP (0) Ar, .....(1) 下野共(1)

よびそのフィルムを提供する。なお、本発明の硬化性的 (ここでRはビニル基、アリル基、メタリル基、または I - ブテニル基である。またArはC。~C3vのアリー ル若もしくは炭化水素芸置換アリール基であり、2つの アリール基は同一でも互いに異なっていてもよく、共有 る、反応型置換基を有するジアリールホスフィンオキシ ド誘導体を含有し、 [(A)+(B)] 100質量部に 対し (A)が10~98質量部、(B)が90~2質量 部、(C)が1~80質量部である硬化性樹脂組成物お **結合を介して互いに結ばれていてもよい。) で示され** 脂組成物は、全体としてハロゲンを含んでいない。

脂、及び/またはii)ポリフェニレンエーテル樹脂と 物、から選ばれる1種以上であることは本発明の硬化性 (B) 架橋剤には多官能性不飽和結合含有化合物が必ず 含有されていなければならない。 また架橋剤が多官能性 不飽和結合含有化合物単独であることは、本発明の硬化 不飽和カルボン酸及び/または酸無水物との反応生成 樹脂組成物の好ましい眼様である。

**嵒脂が、1)下飽色掛を合むポリフェニアンエードル樹** 

【0008】 ここで、(A) ポリフェニレンエーアル米

[0009] 第2に、第1の硬化性樹脂組成物 (その2 4ルムの場合を含む)を硬化して得られた硬化物を提供 する。第3に、第1の硬化性値脂組成物(そのフィルム て、基材を5~90質量%の割合で含有することを特徴 の場合を含む)と基材からなる硬化性複合材料であっ

性協脂組成物の好ましい感様である。

とする硬化性複合材料を提供する.第4に、第3の硬化 る。第5に、第4の硬化複合材料と金属箔からなる積層 体を提供する。 第6に、第1の硬化性樹脂組成物の膜が 金属箔の片面に形成されたことを特徴とする樹脂付き金 性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供す

で得られるポリ(2,6~ジメチルー1,4~フェニレンエーテル)、ポリ(2,6~ジメチルー1,4~フェ ールの共重合体、2、6ージメチルフェノールと2ーメ 【0010】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発 しては、例えば2,6ージメチルフェノールの単独重合 ニレンエーテル)のスチレングラフト共重合体、2,6 チルー6-フェニルフェノールの共敗合体、2、6-ジ メチルフェノールと多官能フェノール化合物の存在下で 例えば、特開昭63-301222号公報や特開平1-297428号公報に開示されているような、2,6-明で用いられる(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂と ージメチルフェノールと2, 3, 6ートリメチルフェノ ジメチルフェノールを置換アニリンや脂肪族第2アミン の存在下で重合して得られる含窒素ポリフェニレンエー **重合して得られた多官能ポリフェニレンエーテル樹脂、** 

の分子量については、30℃、0.58/41のクロロ 【0011】 以上述べたポリフェニアンエーテル系強語 0の範囲にあるものが好ましく使用できる。また、本発 明でいうポリフェニレンエーテル系樹脂には変性物も含 まれ、このような変性物としては、i)不飽和基を含む ポリフェニフンエーテル独唱(特煕路64-69628 号公報、特開平1-113425号公報、特開平1-1 13426号公報参照)、11) ポリフェニレンエーテ ル樹脂と不飽和カルボン酸及び/または酸無水物との反 ホルム溶液で遡定した粘度数ヵsp/Cが0. 1~1. む生成物、が挙げられる。

【0012】本発明においては、(B)成分との相溶性を向上させるために、(A)ポリフェニレンエーテル系 えばアリケ化ポリレェにアンエーアル、無木トレイン数 **変性ポリフェニレンエーテル等を使用することが特に好** ましい。本発明において、(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂は、(A) 成分と(B) 成分の合計量、 歯脂として、上記1)及び/または11)の変性物、例

[(A)+(B)]100質量部に対し、10~98質 量部、好ましくは10~80質量部、より好ましくは2 0~75質量部の範囲で加えるのが望ましい。(A)成 分が10質量部未満の場合は、硬化体の耐衡撃性が低下 するという問題を生じ、98質量部を超えた場合は硬化 **体の耐薬品性が低下するという問題を生じる。** 

ては、ジアリルフタレート、ジピニルベンゼン、多官能 物、多官能性イソシアネート、多官能性マレイミド、不 [0013] 本発明に用いられる (B) 架橋剤の例とし 性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合

下飽和結合含有化合物を挙げることができ、これらは単 架橋剤としてはエポキン樹脂を用いることもでき、エポ くは二種以上組み合わせて用いられる。またエボキツ樹 ジエン、スチレン-ブタジエン-スチレン等の多官能性 キシ樹脂としては、一分子中に2個以上のエポキシ基を 含有するものであればよく、公知のものが一種のみもし アリルシアヌレート、ポリブタジエン、スチレンーブタ 独でまたは2種以上混合して用いられる。また、(B) 脂と先に述べた多官能性不飽和結合含有化合物を併せて 用いることもできる。

て、例えば、アミン系としてジシアンジアミド、芳香族 A、アニリン変性・メラミン変性・グアニジン変性・ボ ドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型 エポキシ樹脂、アミン類またはシアヌル酸とエピクロロ シ樹脂、二重結合の酸化によって得られる内部エポキシ 樹脂等が挙げられる [これらの詳細については、例えば 新保正樹橋、「エポキシ樹脂ハンドブック」(日刊工業 新聞社、1987)を参照のこと)]. これらエボキツ アミン等が、フェノール硬化系としてフェノールノボラ ック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノール 【0014】 このようなエポキシ歯脂の代表的な例とし ては、フェノール類またはアルコール類とエピクロロヒ ヒドリンとの反応によって得られるグリシジル型エポキ **樹脂は硬化剤とともに用いることができ、硬化剤として** は通常エボキン樹脂の硬化に使用されている化合物とし リアミド牧社等の窒素牧性フェノール樹脂等が挙げら れ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いられ

することもでき、硬化促進剤としては、通常エポキシ樹 して、例えば、パーヘキシン25日、パーブチルPのよ リルシアヌレートを用いることにより、誘電特性並びに (B)架橋剤に対して硬化剤とともに硬化促進剤を使用 れ、前者として、例えばイミダゾール化合物が、後者と 列えばトリアリルイソシアヌレート及び/またはトリア **架橋剤として、エポキシ樹脂、例えばビスフェノールA** 型エポキン樹脂を用いることにより、硬化時の成型加工 耐熱性に優れた硬化体を得ることができる。また(B) (B) 架橋剤として、多官能性不飽和結合含有化合物、 脂に使用される硬化促進剤やラジカル開始剤が挙げら うな通常の過酸化物が挙げられる。本発明において、 【0015】(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂、

[0016] 本発明において、(B) 成分は、(A) 成 質量部、好ましくは90~20質量部、より好ましくは い。(B)成分が2質量部未満の場合は、硬化樹脂組成 物の耐薬品性が低下するという問題を生じ、90質量部 分と(B)成分の合計量100質量部に対し、90~2 を超えた場合は硬化樹脂組成物の耐衝撃性が低下すると 80~25質量部の割合で含まれていることが望まし

性に優れた硬化性樹脂組成物を得ることができる。

【0017】本発明において (C) 成分として用いられ

多官能性不飽和結合含有化合物が必ず含まれていなけれ

いう問題を生じる。本発明において(B)成分中には、

RP (0) Ar, ....(1) 8のは、下記式(1)

イキン (ここでRはビニル基、アリル基、メタリル基、または 1-ブテニル基である。またArはC。~C3gのアリー **小基もしくは炭化水素基置換アリール基であり、2つの** アリール基は同一でも互いに異なっていてもよく、共有 5、反応型電換基を有するジアリールホス **店合を介して互いに結ばれていてもよい。** 

ド誘導体である。

ホスフィンオキシド、ピニルジトリルホスフィンオキシ ド、アリルジトリルホスフィンオキシド、メタリルジト 【0018】上記式(1)で示される反応型置換基を有 するジアリールホスフィンオキシド誘導体について具体 名を示すと、例えばビニルジフェニルホスフィンオキシ フェニルホスフィンオキシド、1 ープテニルジフェニル ド、ビニルジキシレニルホスフィンオキシド、アリルジ キシレニルポスフィンオキシド、メタリルジキシレニル ホスフィンオキシド、1 - ブテニルジキシレニルホスフ ド、アリルジフェニルホスフィンオキシド、メタリルジ リルホスフィンオキシド、1 ープテニルジトリルホスフ ィンオキシド、アリルフェニルトリルホスフィンオキシ アリルジナフチルホスフィンオキシド、メタリルジナフ ナルホスフィンオキシド、1 - ブテニルジナフチルホス ィンオキシド、ビニルジナフチルホスフィンオキシド、 フィンオキシド、アリルフェニルナフチルホスフィンオ キシド等を挙げることができ、これらは単独で、もしく

[0019]本発明において、(C)成分は[(A)+ (B) ] 100質量部に対し、1~80質子 くは10~80質量部、より好ましくは1 部、更に好ましくは20~50質量部の割合 は2種以上混合して用いられる。

は、硬化性歯脂組成物のワニスとしての粘度が上がりすぎ、アニスへ基材が含浸できなくなる等の理由で、複合 **離燃効果は発現する。 (C) 成分が10質量部以上の場** 合は、例えばUL94V-0を消たすような十分な難燃 性が発現する。 (C) 成分が80質量部を超えた場合に る.(C) 成分の然加量が [ (A) + (B) ] 100質 量部に対し1質量部未満の場合は(C)成分の添加が燃 質量部以上10質量部未満の場合は、例えばUL94V - 0を消たすような十分な難燃性は発現しないが、クラ る、UL94V-2がUL94V-1に変わる、程度の **筑過程に何ら影響を及ぼさない。(C)成分の窓加が1** ンア燃焼だったものが炎がクランアまで到達しなくな

【0020】また本発明の硬化性樹脂組成物には、上記 (A) ~ (C) に加え、その用途に応じて所望の性能を 材料の製造が困難になる。

:

(日本油脂社製) 6都、更にポリスチレン (GPPS、

タン、チタン酸バリウム、ガラスピーズ、ガラス中空球 着色剤等を挙げることができる。さらに、(A)成分及 び(B)成分以外の、例えばポリスチレン、ABS、S BS、水祇SBS、SEBS等のスチレン系樹脂等の熱 可塑性樹脂や、熱硬化性樹脂を1種あるいは2種以上配 付与する目的で、本来の性質を損なわない範囲の量の充 **填剤や添加剤を配合して用いることができる。このよう** な充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、酸化チ 等を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化 防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、 合することも可能である。

う溶融ブレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられ 組成物は、あらかじめその用途に応じて所望の形に成形 してもよい。成形方法は特に限定されない。通常は、樹 脂組成物を上述した溶媒に溶解させ好みの形に成形する る溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行 も溶媒としては、ベンボン、トルエン、キッレンなどの 芳香族系溶媒、テトラヒドロフランが単独であるいは2 建以上を組み合わせて用いられる。 本発明の硬化性樹脂 キャスト法、または樹脂組成物を加熱溶融し好みの形に 【0021】上記の (A)~ (C) 成分を混合する方法 としては、3成分を溶媒中に均一に溶解または分散させ 成形する加熱溶融法が用いられる。

硬化性樹脂組成物を硬化することにより得られるもので [0022]本発明の硬化樹脂組成物は、以上に述べた る方法を採用することができる。加熱により硬化を行う 場合その温度は、ラジカル開始剤の種類によっても異な るが、80~300℃、より好ましくは120~250 度、より好ましくは1分~5時間である。本発明の硬化 性樹脂組成物は、フィルム状として良好に使用すること ができる。このようなフィルムを製造する方法としては 特に限定されることはないが、例えば(A)~(C)成 に溶解または分散させ、PETフィルム等に塗布した後 乾燥する方法が挙げられる。また、この硬化性樹脂組成 物は、後述する硬化複合材料と同様、金属箔及び/また ある。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子椒等によ 分と必要に応じて他の成分を溶融もしくは溶媒中に均一 ての範囲で選ばれる。また時間は、1分~10時間程 は金属板と張り合わせて用いることができる。

合成もしくは天然の無機機権布、全芳香族ポリアミド機 ル繊維等の液晶繊維から得られる繊布または不緻布、ボ リビニルアルコール複雑、ポリエステル複雑、アクリル 銀権などの合成繊維から得られる織布または不織布、綿 【0023】次に本発明の硬化性複合材料とその硬化体 について説明する。本発明の硬化性複合材料は、本発明 ロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの 各種ガラス布、アスベスト布、金属繊維布およびその他 粧、全芳香族ポリエステル樹椎、ポリベンゾオキサゾー ここで用いられる基材としては、ロービングクロス、ク の硬化性樹脂組成物と基材からなることを特徴とする。

クラフト紙、コットン紙、紙一ガラス混繊紙などの 天然セルロース系布、ポリテトラフルオロエチレン多孔 質フィルム、上記各種繊維からなるチョップドストラン ド等の短機権などがそれぞれ単独で、あるいは2種以上 麻布、フェルトなどの天然繊維布、カーボン繊維

【0024】このような基材の占める割合は、硬化性複 70質量部である。基材の割合が5質量部より少なくな ると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また、基材の割合が90質量部より多くなると複合 合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接 **着性を改善する目的でカップリング剤を用いることがで** さる。このようなカップリング剤としては、シランカッ 合材料100質量部を基準として5~90質量部、より 好ましくは10~80質量部、さらに好ましくは20~ 材料の誘電特性が劣り好ましくない。 本発明の硬化性複 アリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム **系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤** 等一般のものが使用できる。

られる。また(A)~(C)成分を溶験して基材中に含 漫してもよい。 会浸は浸漬 (ディッピング)、 塗布等に とも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の 溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂 粗成および樹脂量に調整することも可能である。基材が チョップドストランド等の短数键である場合は、本発明 の(A)~(C)成分の溶媒溶液中に均一に分散されそ は、例えば、本発明の(A)~(C)成分と必要に応じ て上記カップリング剤等の他の成分とを、芳香族系、ケ トン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解ま よって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すこ たは分散させ、基材に合浸させた後乾燥する方法が挙け 【0025】本発明の複合材料を製造する方法として の後キャスト法等により成形され、又は該(A)~

牧重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同 によって得られるものである。その製造方法は特に限定 時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得るこ 硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複合 材料を得ることも可能である。積層成形と硬化は、通常 熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単 油で行ってもよい。すなわち、あらかじを積層成形して 得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または (C) 成分に添加され均一に溶融混練された後所望形状 [0026] 本発明の硬化複合材料は、このようにして 得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化すること されるものではなく、例えば、該硬化性複合材料を複数 とができる。また、一度接着硬化させた硬化複合材料と 別の方法で処理することによって硬化させることができ に成形され、製造される。

【0027】積層成形および硬化を同時に行う場合、そ

こくは、温度150~250℃、圧力0.098~49 ては、例えば、網箔、アルミニウム箔等が挙げられる。 その厚みは特に限定されないが、3~200μm、より 8~98MPa、時間1分~10時間の範囲、より好ま り構成されるものである。ここで用いられる金属箔とし 0条件としては、温度80~300℃、圧力0, 009 本発明の積層体とは、本発明の硬化複合材料と金属箔よ MPa、時間1分~5時間の範囲で行うことができる。 **好ましくは3~105μmの範囲である.** 

/または金属板を目的に応じた層構成で積層し、加熱加 圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法 を挙げることができる。本発明の積層体においては、硬 別えば、上で説明した硬化性複合材料と、金属箔および 属箔は表層としても中間層としても用いることができる。上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化す 【0028】本発明の積層体を製造する方法としては、 化性複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。

[0033]

**発、アクリル系、フェノール茶、シアノアクリレート来** ることも可能である。金属箔の接着には接着剤を用いる 【0029】上記の積層成形と硬化は、本発明の硬化性 こともできる。このような接着剤としては、エポキシ 等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

は、本発明の硬化性樹脂組成物の膜が金属箔の片面に形 は、例えば網箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その た、本発明の硬化性樹脂組成物は、樹脂付き金属箔とし **厚みは特に限定されないが、3~200μm、より好ま** 複合材料の場合と同様の条件で行うことができる。ま 成されたものである。ここで用いられる金属箔として て使用することもできる。本発明の樹脂付き金属箔と

しくは3~105μmの範囲である。

せ、金属箔に塗布した後乾燥する方法が挙げられる。塗 成分と必要に応じて他の成分を芳香族系、ケトン系等の たこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて塗布を 操り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に 【0030】本発明の樹脂付き鍋箔を製造する方法とし 溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散さ ては特に限定されることはなく、例えば (A) ~(C) 布は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、 調整することも可能である。

0.0% たむった。

【発明の実施の形態】次に本発明の実施形態の例を実施 [0031]

例に基づき説明する.以下の実施例および比較例におい て「部」とは「質量部」を意味する。

h社製)30部、硬化促進剤としてパーヘキシン25B 【実施例1】(A)成分として、30℃、0.58/d 0. 54のポリ (2, 6ージメチルー1, 4ーフェニレ シアヌレート (日本化成社製) 46部、 (C) 成分とし てアリルジフェニルホスフィンオキシド (Aldric ンエーテル) 50部、(B) 成分としてトリアリルイソ 1のクロロホルム溶液で測定した粘度数 nsp/Cが

**重量平均分子量27万)4部をトルエンに溶解させてワ** 

A(セ 立温度 当たりの線

関張率の変曲点から求めたガラス

転移温度は 177℃であった。更に25℃24時間水浸漬後の、積 ニスを作製し、これに目付107g/m² のガラスクロ 厚さ35μmの網箔をおいて180℃、3.9MPaで スを浸漬して含浸を行い、エアーオーブン中で乾燥させ 【0032】次に硬化後の厚さが約0.8mmとなるよ **うに上記硬化性複合材料を6枚重ね合わせ、その両面に** た得られた積層体にしいて、<br />
UL94規格に基めいて<br />
数 90分間プレス成形機を用いて成形・硬化させた。 ここ 焼性試験を行った所、V-Oとなった。ま イコー電子製TMA-10型) により積層 層体の質量減少分は0.0%であった。 硬化性複合材料を得た。

一テルの合成を行った。すなわちドラムブレンダーを用 25B(日本油脂社製)1質量部を室温でドライブレン テルの合成>特公平7-37567号公報の参考例3に **無水マレイン数2質量部、変性促進剤としてパーヘキサ** ドした後、シリンダー温度300℃、スクリュー回転数 Aにより求めたガラス転移温度は174℃であった。更 記載の方法により無木マレイン酸変性ポリフェニレンエ い、実施例1のポリフェニレンエーテル100質量部と て、上記無水マフイン数数性ポリフェニアンエーテルを 用いた他は実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性の調 定を行い、V−0となった。また実施例1と同様にTM 【奥施例2】<無水マレイン酸変性ポリフェコレンエー に25℃24時間水浸漬後の、積層体の質量減少分は < 衛閥体の製造・評価>ポリフェニアンエーテルとし 無水マレイン散変性ポリフェニレンエーテルを得た。

>特公平5-8931号公報の実施例2に記載の方法に 5モル/L、ヘキサン溶液)2.2mlを加え、窒素芽囲気下で1時間加熱環流させた。室温まで冷却した後、 アリルブロマイドを0.40g加え室温のまま30分慣 拌した。フラスコの内容物を多量のメタノール中に注い でポリマーを析出させ、河過、メタノールによる洗浄を 3回繰り返し、白色粉末状の生成物を得た。1 HNMR すなわち三つロフラスコ中で、実施例1で用いたポリフ に溶解させ、窒素気流下でn-ブチルリチウム(1.5 ェニレンエーテル2gを脱水蒸留したTHF100m1 よりアリル化ポリフェニレンエーテルの合成を行った。 【実施例3】<アリル化ポリフェニレンエー [0034]

【0035】<積層体の製造・評価>(A)成分として 上記アリル化ポリフェニレンエーテル60部、(B)成

7 + 5 + - 1 - 1

によりアリル基の置換率を求めたところ、4%であっ

分としてトリアリルインシアヌレート40部、(C)成 25B(日本油脂社製)6部、更にポリスチレン(GP 分としてアリルジフェニルホスフィンオキシド (A1d rich社製)30部、硬化促進剤としてパーヘキシン 同様にTMAから求めたガラス転移温度は176℃であ PS、重量平均分子量27万)4部をトルエンに溶解さ った。更に25℃24時間水浸漬後の、積層体の質量減 燃焼性試験を行いV-0の結果を得た。また実施例1と せてワニスを作製し、実施例1と同様に積層体を作製、

少分は0.0%であった。

【実施例4,5】硬化性樹脂組成物の組成部数を表1の 通りに変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、燃 焼性、ガラス転移温度、水浸漬後の積層体の質量減少分 の測定を行った. 以上実施例1~5の結果を表1に示 [0036]

[0037]

	ことの変形的	E	~	67	-	50
(A) 成分	ポリフェニレンエーテル	55				
対策第/	紙をトフトン観視和		20		55	8
	ポリフェニアンエーナル					
	アリル化			2		L
	ポリンドニアンドーアル					
(B) 成分	トリアリルインシアメレート	9	¥	9	9	ຂ
ノ気量形						
その位成分	GPPS <sup>23</sup>	4	-	7		*
ノ食明形	バーくキツン25B <sup>2)</sup>	9	9	9	۰	
	パープチルPり					~
	SEBS				2	
	シリカの				27	
(C) 成分	アリルジフェニル	30	S	8	ន	2
/實施院	ホスフィンオキシドリ					
五	監赔性試験 (UL94) 結果	0-4	0-A	0-1	0-A	0~A
	ガラス転移温度 /で	117	174	176	182	186
松米	大政債後の異義減少少 /%	0.0	0.0	0.0	0	9
						I

1) 日本化成(株) 数

2) 護衛早均分子費27万 ボリステレン
3) 日本計配(株) 数 PH25B (発験板部)
4) 日本計配(株) 数 PBP
5) 活化低(株) 数 PBP
5) 消化低(株) 数 タアンツ (発発格響) H1041
6) 職績(株) 数 CKS1031

焼性、ガラス転移温度、水浸漬後の積層体の質量減少分 通りに変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、燃 の測定を行った。以上実施例6~8の結果を表2に示

[0039] [表2]

【奥施例6~8】硬化性樹脂組成物の組成部数を表2の

-0となった。

ェニルホスフィンオキシドを用いることで、様々な組成 すなわち実施例1~5では(C)成分としてアリルジフ のポリフェニレンエーテル系樹脂/多官能性不飽和結合 含有化合物系において耐水性、耐熱性を維持したままV

減少分の涸定を行った。以上実施例11,12の結果を 製、燃焼性、ガラス転移温度、水浸漬後の 4の通りに変えた以外は実施例1と同様に すなわち (C) 成分として、実施例1と同じアリルジフ ェニルホスフィンオキシドを用い、樹脂の組成を大きく **変えたが、いずれも耐水性、耐熱性を維持したまま∨−** 

を作め質量

【表4】

0となった。 [0042]

[0043] 表4示す。

【実施例11,12】硬化性樹脂組成物の組成部数を表

:(7)002-308948 (P2002-eA株対

第2

:(8) 002-308948 (P2002-E+48

	来Mark O.	٥	-	×0
(A) 成分	ポリフェニレンエーテル	30		30
/質量部	熊木マフィン観吹布		R	
	ポリフェニレンエーナル			
(B) 成分	トリアリルイソシアヌレート	2	2	22
/宜뼥挖	ピスフェノールA型エポキシ樹脂	20	2	02
	ノボラック型エボキシ樹脂	20	22	22
その他成分	フェノールノボラック樹脂	20	02	2
/虹噪瓶	イミダゾール	0.5	0.5	9.5
	パーヘキシン25B	2	2	2
(C) 成分	アリルジフェニル	8	30	20
/質量部	ホスフィンオキシド			
数	燃焼性試験 (UL 9 4) 結果	0-A	0-1	7
	ガラス転移温度 /で	991	591	173
¥	大田 第一年 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19	9	6	5

すなわち実施例6~8では、(C)成分としてアリルジ フェニルホスフィンオキシドを用いることで、様々な超

燃焼性、ガラス転移温度、水浸漬後の積層体の質量減少 分の測定を行った。以上実施例9,10の結果を表3に

の通りに変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、

成のポリフェニアンエーテル米樹脂/エボキン樹脂/多 官能性不飽和結合含有化合物系においても耐水性、耐熱 性を維持したままV-0となった。

[0041]

[表3]

【実施例9,10】硬化性樹脂組成物の組成部数を表3 [0040]

	実施例No.	9	2
(A) 成分	ポリフェニレンエーテル	8	
/御御街	紙木マアイン製剤和		2
	ポリフェニレンエーデル		
(B) 成分	トリアリルイソシアヌレート	2	ន
ノ紅竜街			
その他成分	パーヘキシン25B	က	=
/貨車忠			
(C)成分	アリルジフェニル	20	ន
ノ質単形	ホスフィンオキツド		
報	施性試験 (UL94) 結果	V-0	0-A
	ガラス転移温度 /で	162	193
			ľ

(A) 成分	<b>イェーエベイニエム fix</b>	90	
お書館人	無木マアイン教授権		01
	ポリフェニレンエーデル		
(B) 成分	トリアリルイソシアヌレート	01	06
ノ紅竜街			
木の他成分	パーヘキシン258	3	=
/預測忠			
(C)成分	アリルジフェニル	20	ន
/實量部	ホスフィンオキシド		
報	売性試験 (UL94) 結果	0-A	0-A
	ガラス転移温度 /で	162	193
¥	<b>水浸渍後の質量減少分 /%</b>	0.0	0.0

	英格例No.	Ξ	21
(A) 成分	ルモーエベイニエ しいか	20	
ノ質問把	無水マレイン観髪性		8
	ポリフェニレンエーテル		
(B) 成分	トリアリルイソシアタレート	48	9
/質量形			
その他成分	GPPS	4	-
ノ質量部	パーヘキシン25B	ø	•
(C) 成分	<b>プリルジフェニル</b>	-	9
/質量部	ホスフィンオキシド		
<b>1</b>	完性試験 (UL94) 糖果	Œ	1-1
	ガラス転移温度 //C	173	173
¥	数位後の質難減少分 /%	0.0	0.0

0質量部に対し10質量部未満の場合、耐水性、耐熱性 すなわち (C) 成分の液泊量が [(A)+(B)]10 を維持したまま、V-0には到達しなかったがHB、V

1の組燃性を発現した。 [0044]

を60℃で3時間乾燥させることにより、トルエンを乾 温度は176℃であった。更に25℃24時間水浸漬後 流下、真空プレス中で180℃、90分間加熱して硬化 体を得た。この硬化体の燃焼性試験結果はN-0であっ た.また実施例1と同様にTMAから求めたガラス転移 【実施例13】実施例2と同様にワニスを作製し、これ 燥して硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を盤霧気 の、弦励符の短曲減少少は0.0%かもしい。

をPETフィルム上に盆布し、60℃で3時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性フィルムを得 【奥施例14】奥施例2と同様にワニスを作製し、これ た。この硬化性フィルムを強素気流下、真空プレス中で [0045]

硬化フィルムの燃焼性試験結果はV-0であった。 また 75℃であった。更に25℃24時間水浸漬後の、積層 奥施例1と同様にTMAから求めたガラス転移温度は1 体の質量減少分は0.0%であった。

この樹脂付き網箔を2枚重ね合わせ、180℃、3.9 MPaで90分間プレス成形機を用いて成形・硬化させ た。ここで得られた積層体の燃焼性試験結果はN-0で 【実施例15】実施例2と同様にワニスを作製し、これ を厚さ18μmの網箔に樹脂層の厚さが50μmとなる ようにバーコータで塗布し、その後エアーオーブン中で 60℃で3時間乾燥させ樹脂付き銅箔を作製した。次に あった.また実施例1と同様にTMAから求めたガラス 転移温度は176℃であった。更に25℃24時間水浸 遺後の、積層体の質量減少分は0.0%であった。以上 奥施例13~15の結果を表5にまとめて示す。 [0046]

[0047] [表5]

180℃、90分間加熱して硬化フィルムを得た。この

	実施例No.	13	14	15
(A) 成分	熊木マレイン酸吸性	20	09	0\$
ノ質動用	ポリフェニレンエーデル			
(B) 成分	トリアリルイソシアヌレート	46	97	97
ノ質難部				
その他成分	GPPS	4	7	1
/食物形	パーヘキシン26B	۵	9	9
(C) 成分	アリルジフェニル	8	ຂ	ន
ノ宮崎部	セスフィンオキツド			
<b>XX</b>	紫焼性試験 (UL94) 結果	0-1	٨0	0-A
	ガラス転移温度 /で	176	175	176
	100 100 100 100 100 100 100 100 100 100	١	١	•

すなわちガラスクロスの入っていない、硬化体、硬化フ 4ルム、硬化樹脂付き箔においても、(C)成分として アリルジフェニルホスフィンオキシドを用いることによ り耐水性、耐熱性を維持したままV-0となった。

s | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 芳香族二量体型リン酸エステル ( PX – 2 0 0 、 大バ化 学社製)を用いた以外は実施例1~3と同様に積層体を 作製、燃焼性試験、ガラス転移温度、水浸漬後の積層体 の質量減少分の評価を行った。以上比較例1~3の結果 を表らにまとめて示す。

[0049]

[比較例1~3] (C) 成分としてアリルジフェニルホ

[0048]

スフィンオキシド (Aldrich社製) の代わりに、

	144			ŀ
	KENNO.	-	. 2	~
(A) 成分	ポリフェニレンエーテル	22		L
ノ質権部	紙木トフィン観光和	L	8	L
	ポリフェニレンエーナル			_
	アリル化	L		8
	ポリフェニレンエーテル			
(B) 成分	トリアリルイソシアヌレート	9	9	ş
ノ和専的				
その他成分	GPPS	-	þ	*
ノ寅貞郎	パーヘキシン25B	9	9	9
(C) 成分	芳香族二量体型リン酸エステル()	30	30	8
ノ質権部				
<b>A</b>	悠悠性試験 (UL94) 結果	V-0	0-A	0-A
	ガラス転移温度 /で	87	84	8
¥	木浸漬後の質量減少分 /%	0.0	0.0	0.0

8) 大八化学(株) 数 PX-200

すなわち、(C)成分として芳香族二量体型リン酸エス テルを用いた場合、耐水性が維持されV-0にはなった が、耐熱性が維持されなかった。

[0000]

【比較例4~6】(C)成分としてアリルジフェニルホ **水酸化アルミニウム (ハイジライトH43M、昭和虹工** スフィンオキシド(Aldrich社製)の代わりに、

圏体を作製、燃焼性試験、ガラス転移温度、水浸漬後の 積層体の質量減少分の評価を行った。以上比較例4~6 社製)を用いた以外はそれぞれ実施例1~3と同様に積 の結果を表了にまとめて示す。

[0051] [表7]

	比较例No.	+	2	
(A) 成分	ポリフェニレンエーテル	20		
ノ気動形	能水マフィン製製料	L	9	
	ポリフェニレンエーナル			
	アリル化			8
	ポリフェニフンエーアグ			
(B) ££4	トリアリルイソシアヌレート	\$	9	3
/国権部				
その他成分	GPPS	-	-	Ŧ
ノ取動語	バーへキシン25B	9	9	ص
(C) 成分	水酸化アルミニウム**	80	30	ខ្ល
/教養店				
######################################	抵抗性試動 (UI94) 結果	1952	<b>164</b>	764
		ノ和都	ノ新知	ノ都部
	ガラス配谷温度 で	178	176	175
*	<b>木段徴後の質量減少分 %</b>	0.0	0.0	0.0

9) 昭和亀工(株) 概 ハイジライトH43M

すなわち、(C) 成分として水酸化アルミニウムを用い た場合、耐水性、耐熱性は維持されたが、クランプ燃焼 となり、錐燃性が発現しなかった。

[0052]

【比較例7~9】(C)成分としてアリルジフェニルホ スフィンオキシド (Aldrich社製)の代わりに、

ポリリン酸アンモニウム (チッソ社製、テラージュC 6

0)を用いた以外はそれぞれ実施例1~3と同様に積層 体を作製、燃焼性試験、ガラス転移温度、水浸漬後の積層体の質量減少分の評価を行った。以上比較例7~9の 結果を表8にまとめて示す。

[0053]

## (41))02-308948 (P2002-U,548

	CONSASSINO.	-	*	27
(A) 成分	ポリフェニレンエーテル	20		
ノ貨車部	無米レフイン観察和	L	09	
	<b>ポリレエニアンエーアル</b>			
	7 'J JME			09
	<b>ポリレルに レンエー アル</b>			
(B) 成分	トリアリルインシアメレート	46	91	40
ノ質権限				
その他成分	GPPS	+	1	1
/宣戦時	パーヘキシン25日	8	9	9
(C) 成分	ポリリン酸アンモニウム161	30	30	30
ノ気御部				
ŧ	機械性試験 (UI 94) 結果	0-A	0-A	D-A
	ガラス転移温度 /で	178	180	921
¥	水浸膏後の質量減少分 /%	0.2	0.2	0.2

10) チッソ (株) 製 テラージュC60

すなわち、(C)成分としてポリリン酸アンモニウムを 用いた場合、耐熱性を維持したままV-0となったが、 25で24時間水浸漬後の質量減少分が0.2%あり、

れぞれ硬化体、硬化フィルム、積層体を作製し、燃焼性、ガラス転移温度、水浸漬後の積層体の質量減少分の 評価を行った。以上、比較例10~12の結果を表9に

-200) を用いた以外は実施例13~15と同様にそ

実用に供し得なかった. [0054]

【比較例10~12】(C)成分としてアリルジフェニ に芳香族二量体型リン酸エステル (大八化学社製、PX ルホスフィンオキシド (Aldrich社製)の代わり

まとめて示す。 【0055】 【表9】

50 11 12 V-0 V-0 V-0 83 87 82 0.0 0.0 0.0 . 8 パーヘキシン25B 芳香族二量体型リン酸エステル 比較的No. 能水マレイン酸液体 ポリフェニレンエーテル トリアリルインシアヌレート 施施性試験 (UL94) 結果 ガラス転移温度 /で 水浸漬をの質量減少分 /% GPPS (A) 成分 /質量的 (B) 成分 /質量的 その他成分 /政権度 (C) 股分 /實験器

すなわち、ガラスクロスの入っていない、硬化体、硬化 フィルム、硬化樹脂付き箔においても、芳香族二量体型 リン酸エステルでは耐水性が維持されV-Oにはなる

[北較例13~15] (C) 成分として、アリルジフェ コルホスフィンオキシド (Aldrich社製)の流加 [0056]

が、耐熱性が維持されなかった。

[0057] [表10]

体を作製し、燃焼性試験を行おうとしたが、いずれも硬 化性樹脂組成物のワニス粘度が高すぎて合浸できなかっ 部数を85部に変えた以外は実施例1~3と同様に積層

4J026 AB22 BA05 BA07 BA22 BA40

1307

GB43 JB06 JB12A JJ03

BA41 BA46 DA05 DB36 GA07

4J027 ACO1 AC06 AC10 BA16 BA17 BA18 BA22 BA23 BA29 CC02

CC03 CD01

た.以上比較例13~15の結果を表10にまとめて示

(#2)102-308948 (P2002-'ch.>48

表10

(A) 成分	ポリフェニレンエーテル	20		
/貨庫部	紙木マレイン観吹作		S	
	ポリフェニレンエーナル			
-	アリル化			99
	ポリフェニレンエーテル			
(B) 成分	トリアリルイソシアヌレート	9†	9†	₽
ノ寅・明				
その他成分	GPPS	+	+	Þ
/質難部	パーヘキシン268	9	9	9
(C) 成分	アリルシフェニル	85	82	8
/寅韓忠	ホスフィンオキシド			
魏	核無性試験 (UL 9.4) 結果	*	*	*

サ:ワニス粘度が高すぎて合理できなかったため評価不能。

すなわち、(C)成分としてアリルジフェニルホスフィ ンオキンド(AIdrich社製)を用いても、添加部 数が [(A)+(B)]100質量部に対し、80部を 超えた場合はワニス粘度が高くなりすぎて、基材に合浸

継燃剤を用いることにより、硬化体のガラス転移温度を 低下させることなく、耐水性、離燃性が付与された硬化 【発明の効果】本発明により、ハロゲンフリーで特定の 性樹脂組成物を提供することができる。 [0058]

フロントページの概念

させることができない。

// C08L 71:12 (51) Int. Cl. 7

AF02 AF39 AF40 AF45 AF47

Fターム(参考) 4F071 AA39X AA51 AA51X AA77

4F100 AB01B AB33B AH10A AK54A BA02 CA02A CA08A EJ08A

BB02 BC01

<u>г</u>.

C08L 71:12

ナアナド(物私)